Über die Genauigkeit der prozentischen Ermittelung eines stattgefundenen Wasserzusatzes zur Milch und der dabei in Erscheinung tretenden Fehlerquellen

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Ahmed Rustom

aus Aleppo (Syrien)

Halle a. d. S.

Buchdruckerei des Waisenhauses

1925

Referent: Prof. Dr. Gutzeit.
Korreferent: Prof. Dr. Schulze.

Tag der mündlichen Prüfung: 8. Juli 1925.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Es wird beabsichtigt, die Arbeit in arabischer und türkischer Übersetzung erscheinen zu lassen.

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit

zugeeignet

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
A. Einleitung:	
Das Ziel der Arbeit	7—8
B. Theoretischer Teil	9—26
I. Chemische Zusammensetzung der Milch	9—15
II. Physikalische und chemische Methoden zur Untersuchung der Milch	15—23
III. Milchprüfung zwecks Nachweisung von Milchverwässerung	23—26
C. Experimenteller Teil	27—47
I. Berechnung des Wasserzusatzes mit praktischen Methoden (Versuch 1—4)	27—31
II. Berechnung des Wasserzusatzes mit analytischen Methoden (Versuch 5—8)	31—34
III. Kontrollversuche mit Magermilch (Versuch 9—13)	34—36
IV. Änderung im spez. Gewicht, zurückgeführt auf Kontraktion des Fettes (Versuch 14—21)	36—45
V. Berechnung des Wasserzusatzes mit dem korrigierten spez. Gewicht der verwässerten Milch	45—47
D. Zusammenfassung der Resultate	48—50

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534918_0361

A. Einleitung.

Im Rahmen der Volkswirtschaft vieler Nationen nimmt die Milch eine der ersten Stellen in der Reihe der Nahrungsmittel ein. Sie ist das Produkt, das vom Zeitpunkt der Geburt an aus den modifizierten Schweißdrüsen, den Milchdrüsen der weiblichen Säugetiere, eine Zeitlang abgesondert wird. Für die neugeborenen Jungen bildet die Milch die erste unentbehrliche Nahrung, und in der Ernährung des Menschen hat sie gleichfalls eine hervorragende Rolle, denn sie ist für Arme und Reiche ein nahrhaftes und bekömmliches Getränk, für Kinder das beste Ersatzmittel für Muttermilch. Im Verhältnis zu anderen Hauptnahrungsmitteln, wie Fleisch und Brot, gehört sie zu den bekömmlichsten, am leichtesten verdaulichen und billigsten Nahrungsmitteln.

Die Milch enthält alle Nährstoffe, die für den Aufbau des Körpers unentbehrlich sind, und zwar für den Körper des jungen Säugetieres in ausreichendem Maße; sie enthält nicht bloß die notwendigen Nährstoffe, sondern auch chemische Körper von unbekanntem Aufbau, die trotz ihrer verschwindenden Menge von größter Bedeutung für das Leben des Individuums sind.

Daher ist es erforderlich, daß dieses wertvolle Nahrungsmittel den Konsumenten in wirklich reinem und unverfälschten Zustande geliefert wird. Eine Verfälschung der Milch kann ihren Wert als Nahrungsmittel nicht nur herabsetzen, sondern birgt auch große Gefahren in gesundheitlicher Beziehung in sich, weil Keime ansteckender Krankheiten, besonders Typhus, durch das zugeführte Wasser in die Milch kommen und dadurch verbreitet werden können. Der Milchhandel hat leider unter Fälschungen aller Art, die überall versucht worden sind, zu leiden. Die Milchfälschungen, mit denen man in der Praxis meist zu rechnen hat, bestehen größtenteils darin, daß die Milch mit Wasser verdünnt wird, um das Volumen zu vergrößern und somit den finanziellen Vorteil zu erhöhen. Nicht selten

kommt Entrahmung der Milch vor; auch wird zuweilen eine kombinierte Fälschung versucht. Deshalb hat man schon seit einem Menschenalter sich bemüht, diese Fälschungen mit allen wissenschaftlichen Hilfsmitteln aufzudecken. Doch genügen die bis jetzt bekannten Methoden manchmal nicht den an sie gestellten Anforderungen; denn es lassen sich z. B. geringere Verwässerungen unter 6 % in der Regel nicht nachweisen, weil man der Berechnung einen Mittelwert oder eine Stallprobe zugrunde legen muß, da die Zusammensetzung der Milch großen Schwankungen unterworfen ist.

Es wurde schon seit mehreren Jahren bei den Übungen im Molkereilaboratorium der hiesigen Universität von Herrn Professor Dr. Gutzeit festgestellt, daß selbst bei genauester Bestimmung des spezifischen Gewichts einseitige Differenzen zwischen der Berechnung des Wasserzusatzes nach der Formel

$$x = \frac{(s - s_1)}{s} \cdot 100$$

und dem tatsächlichen sich ergeben. Diese Unstimmigkeiten aufzuklären, war das Hauptziel vorliegender Arbeit.

B. Theoretischer Teil.

I. Einiges über die chemische Zusammensetzung der Milch.

Die eben in der Einleitung erwähnten Unstimmigkeiten bei der Berechnung eines Wasserzusatzes können entweder an einer Veränderung einzelner Milchbestandteile beim Wasserzusatz oder, wenn man eine derartige Änderung ausschließt, an einer nicht genügenden Genauigkeit der bestimmten Größen, die man zur Berechnung heranzieht, liegen.

Es ist deshalb zunächst notwendig, sich kurz über die hier in Betracht kommenden Milchbestandteile Klarheit zu verschaffen; außerdem ist es erforderlich, über die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Untersuchungsmethode näheren Aufschluß zu erhalten.

a) Die normalen Bestandteile der Milch sind: Wasser, Fett, Eiweißstoffe, Michzucker und Salze sowie andere physiologisch wichtige, die in geringeren Mengen vorhanden, aber für unsere Zwecke weniger in Betracht kommende organische Stoffe, wie Lecithin, Cholesterin, Harnstoff, Zitronensäure, Kreatin, Nuclein, Enzyme u. a. m. — Außerdem kommen in der Milch noch manche Gase vor, wie Stickstoff, Sauerstoff und Kohlensäure.

Über die mittlere Zusammensetzung der Kuhmilch gibt Fleischmann[1]) folgende Zusammensetzung:

	Mittel	Schwankungen
Wasser	87,60 %	86,50—89,50 %
Fett	3,40 %	2,50— 4,50 %
Eiweißkörper	3,50 %	3,00— 4,00 %
Milchzucker	4,60 %	4,00— 5,00 %
Zitronensäure	0,14 %	—
Sonstige organ. Bestandteile	0,01 %	—
Asche	0,75 %	0,60— 0,90 %
	100,00 %	
Trockenmasse	12,40 %	10,00—14,00 %
Fettfreie Trockenmasse	9,00 %	8,00—10,00 %

1) Lehrbuch der Milchwirtschaft, 6. Auflage, Berlin 1922.

Der wirtschaftlich wertvollste Bestandteil der Milch, das Fett, ist in Form kleiner, mit dem Wasser und den übrigen Milchbestandteilen emulgierter Fettkügelchen enthalten. Diese sind mit unbewaffnetem Auge nicht zu erkennen, sondern erst unter Benutzung starker Vergrößerungen, also des Mikroskops.

Was die Größe der Fettkügelchen in der Milch anbelangt, so gibt Gutzeit[1]) die Größe der Fettkügelchen in der Milch von Kühen, die 6 verschiedenen Rassen angehörten, nach dem Inhalte, zu 7,8 bis 25 Kubikmikra an, was einem Durchmesser von 2,4603 bis 3,6271 Mikra entspricht.

Da die Fettkügelchen spezifisch leichter sind als das Milchplasma, so treten sie beim Stehen der Milch unter Rahmbildung an die Oberfläche; dabei steigen erst die größten Fettkügelchen am schnellsten auf, erst später folgen die kleineren, während die kleinsten Fettkügelchen praktisch überhaupt nicht aufrahmen.

Die Bildung der Milch erfolgt bei Körpertemperatur, bei einer Wärme, welche über dem Schmelzpunkt des Fettes liegt; deshalb ist das Fett beim Entstehungszustande im flüssigen Aggregatzustande. Der Schmelzpunkt des Milchfettes liegt zwischen 31 und 36° C, selten bei höheren Temperaturgraden, bis 42°. Der Erstarrungspunkt liegt in der Regel zwischen 24 und 19°, kann sich aber bis 27° nach oben, und wenn sorgsam abgekühlt wird, vielleicht bis auf Wärmegrade, die unter dem Eispunkt liegen, nach unten verschieben.

Das spezifische Gewicht von Butterfett ist keine konstante Zahl, sondern schwankt zwischen gewissen Grenzen, da die chemische Zusammensetzung des Butterfettes nicht immer die gleiche ist.

Von den zahllos gemachten Untersuchungen über das spezifische Gewicht des Butterfettes seien nur folgende Werte angeführt:

König[2]) bei 15° C von 0,910 bis 0,930,

Abboth[3]) bei 15 bis 30° C von 0,8705 bis 0,9111,

---

1) Landwirtsch. Jahrbücher 1895, Bd. 24, S 539; ferner Soxhlet, Zeitschr. f. Fleisch- und Milchhygiene 1891. 157; Bouchut, Zentralbl. f. Agrikulturchem. 1879, S. 145.

2) J. König: „Die Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe". 4. Aufl. P. Parey-Berlin.

3) M. Eckenberg: „Studien über die Laktokritmethode". Königsberg, Hartungsche Buchdruckerei.

Fleischmann[1]) bei 15° C von 0,9515 (gesalzene Butter), 0,9437 (ungesalzene Butter),

Gutzeit[2]) bei 100° C von 0,8624 (bei altmelk.), 0,8657 (Rahmfett),

(Landw. Jahresbericht 1895, S. 660) 0,8657 (Magermilchfett).

Bei Vergleichsmessungen ist es notwendig, daß bei einer hohen oder niederen Temperatur das spezifische Gewicht auf eine Normaltemperatur umgerechnet wird.

So ermittelten die Korrektur für 1° Temperaturdifferenz bei Butterfett:

König[3]) (Siehe Note 2 auf S. 10) mit rund 0,0007,

Alen[4]) mit rund 0,00064,

Eckenberg[5]) mit rund 0,00064 (zwischen 60 und 90°),

J. F. Wolfbauer[5]) mit rund 0,00065,

Holde[6]) mit rund 0,00065.

In chemischer Hinsicht sind alle pflanzlichen oder tierischen Fette im wesentliche neutrale Ester des Glyzerins und meist nach der allgemeinen Formel $C_3H_5O_3 \cdot R_3$ aufgebaut, worin R das Fettsäureradikal bedeutet. Die drei Fettsäureradikale können manchmal gleich sein, müssen es aber nicht.

Alle Fette kommen in der Natur in flüssigem Zustand als Öle und in festem Zustand als eigentliches Fett vor.

Alle in der Natur vorkommenden Fette mit Ausnahme des Milchfetts enthalten nur einige wenige Glyzeride. Das Milchfett dagegen stellt eine Ausnahme zu den übrigen Fettarten dar und enthält einen erheblichen Prozentsatz (10 %) an Glyzeriden der niederen molekularen Fettsäuren. Zu diesen gehören:

4 flüchtige, das sind:

Buttersäure	$CH_3—(CH_2)_2—COOH$
Kapronsäure	$CH_3—(CH_2)_4—COOH$
Kaprylsäure	$CH_3—(CH_2)_6—COOH$
Kaprinsäure	$CH_3—(CH_2)_8—COOH$

1) Fleischmann: „Lehrb. d. Milchwirtschaft". 6. Aufl. Paul Parey-Berlin.

2) M. Eckenberg: „Studien über die Laktokritmethode". Königsberg, Hartungsche Buchdruckerei.

3) Siehe Note 2 auf S. 10.

4) Commerciale Organic Analysis. London 1896.

5) Österr.-ungar. Zeitschrift f. Zuckerindustrie und Landwirtschaft. Wien 1897.

6) Holde: „Die Untersuchung der Mineralöle und Fette". Berlin 1905, S. 90.

5 nichtflüchtige, wie:

Laurinsäure	$CH_3—(CH_2)_{10}—COOH$
Myristinsäure	$CH_3—(CH_2)_{12}—COOH$
Palmitinsäure	$CH_3—(CH_2)_{14}—COOH$
Stearinsäure	$CH_3—(CH_2)_{16}—COOH$
Oleinsäure	$CH—(CH_2)_7—CH_3$ $CH—(CH_2)_7—COOH$

b) Eiweißkörper.

Die Eiweißkörper sind als sehr wichtig bekannt deshalb, weil alle wichtigsten Teile der lebenden Pflanze und Tiere aus ihnen gebildet sind. Alle Eiweißstoffe werden im Pflanzen- oder Tierkörper produziert, sie enthalten:

C, H, O, N und S

in ziemlich konstantem Verhältnis und haben ein höchst kompliziert gebautes Molekül, an dessen Aufbau im besonderen Aminosäuren beteiligt sind. Die Eiweißkörper der Milch setzen sich zusammen aus:

1. Kasein,
2. Laktalbumin,
3. Laktoglobulin.

Von diesen ist das Kasein, das nur in der Milch der Säugetiere, sonst nirgends in der Natur vorkommt, der wichtigste Stoff, welcher sich auch in größten Mengen vorfindet, denn er macht 85 % der ganzen Menge der Eiweißstoffe aus, während das Laktalbumin 15 % beträgt und das Laktoglobulin nur in Spuren vorhanden ist.

Neue Untersuchungen besagen, daß das Kasein eine substituierte Phosphaminsäure, ein Derivat der Aminophosphorsäure $NH_2 \cdot PO(OH)_2$ ist. Wie sich das Kasein mit Basen (Kalk) verbindet, so soll es auch mit Säuren (Milchsäure) „Laktate" bilden.

In der Milch findet sich das Kasein nicht in gelöstem, sondern in kolloidem Zustande, nämlich in Form von verhältnismäßig weniger zahlreichen Submikronen und meist von Amikronen. Die Teilchen haben einen Durchmesser von 0,005—0,1 μ [1]) und lassen sich nicht filtrieren und diffundieren nicht durch eine Membran.

1) Wiegner: Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 27, (1914), 425.

Der Käsestoff wird durch verdünnte Säuren und durch Lab sowie durch labähnliche ausgeschiedene Stoffe gewisser Bakterien aus dem gequollenen in den unlöslichen Zustand umgewandelt (Milchgerinnung). Der ausgefällte Käsestoff ist in Wasser unlöslich, dagegen in Alkalien und konzentrierten Säuren löslich.

Die Erscheinung, daß das Kasein durch Zusatz von Säuren aus dem gequollenen in den geronnenen Zustand übergeht, besteht darin, daß die Säure sich mit dem Kalke des Kaseins verbindet, dem Kasein also Kalk entzieht und dadurch das Kasein als freie Säure niederschlägt.

Die kolloide Lösung des Laktalbumins ist so fein verteilt, daß es beim Filtrieren der Milch durch jedes Filter unverändert hindurchgeht.

Das Laktalbumin unterscheidet sich von dem Kasein dadurch, daß es keinen Phosphor enthält, dagegen aber sehr viel Schwefel; es ist in Wasser, verdünnten Säuren sowie Kochsalz löslich und wird durch verdünnte Salpetersäure gefällt.

Das Laktoglobulin ist noch wenig studiert worden; es wurde von Sebelien[1]) in der Milch entdeckt.

Die Milch enthält nur wenige mg Laktoglobulin im Liter, im Kolostrum ist es viel reichlicher vorhanden.

c) Der Milchzucker oder die Laktose bildet in reinem Zustande farblose durchscheinende rhombische Prismen mit 1 Mol. Wasser und kommt nur in der Milch und im Fruchtwasser vor. Er ist darin in echter Lösung enthalten. Er gehört zur Gruppe der Kohlehydrate, und zwar zu den Disacchariden.

Seine Formel ist: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$.

Durch Hydrolyse entstehen daraus Dextrose und Laktose. Durch Erhitzen des Milchzuckers auf 130 bis 140° C wird das Kristallwasser ausgeschieden. Unter Wirkung gewisser Mikroorganismen, den Milchsäurebakterien, wird der Milchzucker der Milch in Milchsäure (Acidum lacticum) umgewandelt, und zwar nach der Gleichung:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 4\,C_3H_6O_3.$$

Die in der Milch sich bildende Milchsäure schlägt das Kasein

1) Sebelien: „Physiologische Chemie“ 9 (1885), 445 und Journ. of physiology. 12 (1891), 95.

der Milch nieder, das, was wir im täglichen Leben das Sauerwerden der Milch nennen.

d) Die Salze der Milch bestehen aus den anorganischen Stoffen, die zum Aufbau der im Wachstum befindlichen Tierkörper notwendig sind. Sie bestehen aus den Verbindungen der Metalle: Kalium, Natrium, Kalzium, Magnesium und Eisen mit Chlor, Phosphorsäure, Schwefelsäure und Kohlensäure. Die Kohlensäure bildet sich hier ohne Zweifel aus den organischen Bestandteilen der Milch während des Einaschens; ebenso könnte ein Teil der Schwefelsäure als ein Verbrennungsprodukt der Eiweißstoffe der Milch entstanden sein.

Steinegger und Allemann[1]) haben gezeigt, daß präformierte H_2SO_4 wirklich auch in der Milch normalerweise in einer Menge von 0,0082 bis 0,0131 % vorkommt. — Der Phosphorgehalt der Milch stammt aus zweierlei verschiedenen Quellen, nämlich einmal aus organischen Verbindungen, wie z. B. aus Kasein, dann auch aus phosphorsaurem Kalk. Deshalb soll man bei Berechnung der genauen Phosphorsäuremenge dies berücksichtigen.

Berücksichtigt man bei Berechnung die Schwefelsäure, die Kohlensäure und einen Teil der Phosphorsäure, so erhält man folgende Zusammensetzung der Aschenbestandteile der Milch, wobei die Metalle als Oxyde berechnet sind.[2])

K_2O	25,92 %
Na_2O	11,92 %
CaO	24,68 %
MgO	3,12 %
Fe_2O_3	0,01 %
P_2O_5	21,57 %
Cl	16,38 %
	103,60 %
Nach Abzug des Sauerstoffes, der dem Chlor entspricht .	3,60 %
	100,00 %.

1) Landw. Jahresber. der Schweiz 1905, H. 8.

2) Fleischmann: Lehrbuch der Milchwirtschaft. 6. Aufl. Paul Parey-Berlin 1922.

Die anorganischen Bestandteile finden sich in der Milch in gelöstem Zustande, d. h. der Grad ihrer Verteilung geht bis zu Molekülen und Ionen. Eine Ausnahme stellt das Kalziumphosphat dar, welches kolloid gelöst ist.

Die Behandlung der übrigen Milchbestandteile, die in minimalen Mengen vorhanden sind, gehörten nicht in den Rahmen dieser Arbeit, weshalb sie hier nicht berücksichtigt werden.

II. Physikalische und chemische Methoden zur Untersuchung der Milch.

a) Die erwähnten Unstimmigkeiten zwischen der berechneten und der tatsächlich zugegebenen Wassermenge zur Milch könnten auch an einer nicht genügenden Genauigkeit der bestimmten Größen, wie anfänglich erwähnt wurde, die man unter Verwendung der üblichen Methoden in die Hand bekommt und zur Berechnung heranzieht, liegen, wenn man die Veränderung einzelner Milchbestandteile beim Wasserzusatz ausschließt. Aus dem angeführten Grunde ist eine Beschreibung und Prüfung der Untersuchungsmethoden erforderlich.

b) Bestimmung des spezifischen Gewichtes. Zu den gebräuchlichsten und besten Methoden zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes gehören die Bestimmungen mit dem Aräometer und dem Pyknometer. Schon bevor die Wissenschaft sich dieses Problems annahm, hatte die Praxis die Bedeutung der genauen Bestimmung des spezifischen Gewichts zur Beurteilung des Wertes und der Reinheit der Milch erkannt und deshalb Mittel und Wege gesucht, um möglichst genaue Feststellungen machen zu können. Es wurden zu diesem Zwecke Apparate gebaut, die heute noch in älteren Laboratorien existieren. Man konnte bei den angestellten Versuchen an einer Skala direkt die Grade einer Verwässerung oder einer Entrahmung ablesen, weil man der Meinung war, daß das spezifische Gewicht der Milch eine konstante Größe darstellt. Da in früheren Zeiten andere Untersuchungsmethoden zur Beurteilung der Milch nicht möglich waren, weil die Wissenschaft die heutigen Wege und Hilfsmittel noch nicht gewiesen hatte, begnügte man sich mit diesen Ergebnissen.

Da das spezifische Gewicht beim Verwässern der Milch ziemlich stark herabsinkt, gibt uns die genaue Kenntnis seines Wertes einen der wichtigsten Anhaltspunkte für die Beurteilung der Milch. Mag auch irgendeine Untersuchung der Milch mit noch so großer Sorgfalt und Genauigkeit ausgeführt werden, so wird ihr Ergebnis doch keinen Wert besitzen, wenn nicht dafür gesorgt war, daß die zur Ausführung der zur Bestimmung verwendeten kleinen Milchproben der durchschnittlichen Zusammensetzung der ganzen Milchmenge entspricht, der sie entstammt. Daher kann man eine Milch nur richtig beurteilen, wenn man die Probe einwandfrei entnommen hat. Die Grundbedingung, um eine richtige Milchprobe zu bekommen, welche eine Durchschnittsprobe der betr. Milch ist, soll die sein, daß die Probeentnahme sofort nach einem tüchtigen Umrühren der gesamten Milch vorgenommen wird. Die Milchprobe muß stets in sauberen und trockenen Flaschen an einem kühlen Orte aufbewahrt werden, damit sie nicht so schnell irgendwelchen Veränderungen ausgesetzt ist.

1. Ermittlung des spezifischen Gewichts mit dem Milcharäometer.

Das Instrument, dessen man sich in der Praxis am bequemsten zur Bestimmung des spezifischen Gewichts der Milch bedient, ist das Milcharäometer. Am besten eignen sich für unsere Zwecke die von Johannes Greiner in München nach Soxhlets Angaben hergestellten Milcharäometer aus Glas, deren jedes Stück eine Eigennummer und die Jahreszahl der Herstellung aufweist. Diese Senkwage gibt das spezifische Gewicht in Tausendsteln oder (Grade) bei 15°, bezogen auf destilliertes Wasser von 15° im lufterfüllten Raume, an. Die Skala reicht von 24 bis 38°, der Abstand zwischen den Teilstrichen für den ganzen Grad beträgt 7,5 mm. Die Entfernung zwischen diesen zwei Teilstrichen ist durch einen kürzeren Strich halbiert, so daß man durch Abschätzung leicht die Zehntelgrade, d. h. bis zur vierten Dezimale, ablesen kann. Bei der Bestimmung des spezifischen Gewichts der Milch mittels des Aräometers genügt es, wenn die Wärme der Milch zwischen 10 und 20° C liegt. Sie braucht nicht genau 15° zu sein, da man nach einer von Chr. Müller ausgearbeiteten Tabelle für jeden zwischen diesen

beiden Temperaturen liegenden Grad das spezifische Gewicht der Milch bei 15° feststellen kann. Jedoch wurden alle Angaben der vorliegenden Arbeit über das spezifische Gewicht der Milch bei 15° gemacht, bezogen auf destilliertes Wasser desselben Wärmegrades, damit man die Umrechnungen nicht nötig hat. Im Handel gibt es mancherlei Milcharäometer, die aber meist verschiedene ungleiche und nicht hinreichend genaue Resultate liefern. Man kann sich davon überzeugen, wenn man sich verschiedener Aräometer bedient und die erzielten Ergebnisse miteinander vergleicht. Die auf diese Weise entstehende Fehlerquelle ist unvermeidlich, da sie ihre Ursache in der verschiedenartigen Konstruktion der Apparate hat.

Die Bestimmung selbst führt man in der Weise aus, daß man die gründlich durchmischte Milch in einen nicht zu engen Glaszylinder bis zu zwei Drittel seiner Höhe füllt. Die sorgsam hineingegossene Milch darf keinen Schaum auf der Oberfläche enthalten; hat sich trotzdem etwas Schaum gebildet, so soll derselbe auf irgendeine Weise entfernt werden. Man faßt das Aräometer, das ganz sauber und trocken sein muß, an dem oberen Teil der Spindel und taucht es langsam in die Milch ein, bis sich die Oberfläche der Milch beim Teilstrich 30 der Skala befindet; sodann läßt man den Apparat los und wartet ab, bis er eine ruhige Stellung eingenommen hat. Jetzt liest man sofort auf der Skala den Grad ab, indem man das Auge in gleiches Niveau mit der Milchoberfläche setzt. Die Temperatur der Milch soll gleich mit der Bestimmung des spezifischen Gewichts abgelesen und notiert werden. Ganz wichtig beim Ablesen ist hier, daß um die Spindel des Aräometers sich infolge der Adhäsion eine kleine Erhöhung bildet; diese soll man beim Ablesen mit beobachten. Hat man z. B. 29,4 an der Spindel abgelesen, so muß man 0,1, was dem Meniskus entspricht, hinzufügen. Das würde in diesem Falle 29,5 ausmachen. Da man auf der Skala die Zahl 1,0 deshalb, weil sie für alle Milcharten dieselbe ist, ausgelassen hat, bedeutet der Wert in Wirklichkeit 1,0295. Es könnte weiter hier beim Ablesen wie bei allen optischen Bestimmungen noch eine zweite Fehlerquelle entstehen, dadurch, daß jeder Beobachter nach seiner subjektiven Einstellung zu einem anderen Resultate kommt; deshalb reichen die Resultate für die genauen wissenschaftlichen Untersuchungen nicht aus, jedoch kann der Praktiker im allgemeinen sich damit begnügen.

2. Ermittlung des spezifischen Gewichts mit dem Pyknometer.

Zur ganz genauen Bestimmung, die bei wissenschaftlichen Arbeiten gebraucht wird, ist es am sichersten, das Pyknometer zu verwenden. Es besteht aus einem kleinen Fläschchen, das man bis zu einer bestimmten Marke einmal mit destilliertem Wasser, das andere Mal mit der Milch gleichen Temperaturgrades füllt und jedesmal mit Hilfe der chemischen Wage wiegt. Das Verhältnis der gefundenen Gewichte (von denen natürlich das Gewicht des Fläschchens abgezogen werden muß) ergibt unmittelbar das spezifische Gewicht. Das vom Verfasser verwendete Thermometerpyknometer hatte einen Inhalt von 25 ccm. Mit Hilfe des Thermometers wurde die Temperatur auf genau 15° bestimmt. Diese Methode liefert für wissenschaftliche Zwecke die genauesten Resultate, vorausgesetzt, daß das Gewicht bis auf die 4. Dezimalstelle genau bestimmt wird.

c) Bestimmung des Brechungsexponenten des Milchserums.

Der Brechungsindex des Serums normaler Milch schwankt zwischen 1,3430 und 1,3445 bei 15° C. Ein Brechungsindex, der sich zwischen 1,3425 und 1,3429 bewegt, ist verdächtig; liegt er noch tiefer, so muß man eine Verfälschung der Milch annehmen. Um brauchbare Werte zu erzielen, soll man immer genau dasselbe Verfahren anwenden, um das Serum zu bekommen. Am besten geeignet ist die Methode von Ackermann[1]), die in folgender Weise ausgeführt wird:

In eine Glasröhre, die mit einer Rückflußröhre versehen wird, werden 30 ccm der zu untersuchenden Milch gebracht und nachher mit 0,25 ccm Chlorkalziumlösung versetzt. Diese soll genau das spezifische Gewicht 1,1375 besitzen und soll in einer Verdünnung 1 : 10 im Zeißschen Eintauchrefraktometer bei 17,5° eine Refraktion von 26° zeigen. Die so versetzte Milch soll mäßig durchgeschüttelt werden und mit einem Rückflußrohr, welches 22 cm lang sein soll, aufgesetzt und das Rohr in stark siedendem Wasser ca. 20 Minuten gekocht werden. Nach dem Sieden wird der Einsatz in ein kaltes

1) Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel 1907, 13, S. 186.

Wasserbad eingetaucht, bis die Temperatur auf 17,5 ° kommt. Die kleine Menge Kondenswasser, die sich am oberen Teil des Koagulationsrohres und im Kühlrohr ansetzte, soll durch langsames Umkehren mit dem Serum gemischt werden. Eine Filtration des Serums ist hier nicht erforderlich. Das auf diese Weise erhaltene Serum wird in ein Bechergläschen abgegossen und mit dem Zeißschen Eintauchrefraktometer untersucht. Beim Ablesen soll man darauf achten, daß die Temperatur des Wasserbades sowie die des Serumgläschens genau auf 17,5 ° C steht. Ackermann fand nach Tausenden von Untersuchungen, daß die Schwankungen in der Brechungszahl bei normaler Milch zwischen 38,5 und 40,5 ° beim Zeißschen Eintauchrefraktometer liegen.

Ein Wasserzusatz von 10 % erniedrigt die Refraktionszahl um 2,3 °; das entspricht einer Erniedrigung von 0,023 ° je $^1/_{10}$ % Wasser. Da die technische Konstruktion der vorhandenen Instrumente es nicht gestattet, auch Hundertstel Grade abzulesen, ist es auch nicht möglich, Verwässerungen auf Zehntelprozente genau zu berechnen. Es ist daher zu wünschen, daß die auf diesem Gebiete sich entwickelnde Technik diese Lücke zu beseitigen sucht. Alsdann wird diese Methode wegen ihrer leichten Anwendbarkeit noch mehr als bisher größere Beachtung finden. In seiner jetzigen Form ist dieser Apparat nur für die Praxis geeignet.

d) Bestimmung der Trockensubstanz.

Die Bestimmung der Trockensubstanz erfolgt in der Weise, daß man eine genau abgewogene Milchmenge bei 100 ° C bis zur Gewichtskonstanz eintrocknet. Gewöhnlich werden 2 bis 3 g Milch auf der chemischen Wage unter Anwendung eines Differenzgläschens abgewogen und in eine Nickelschale getan. Das Trocknen geschieht in der Weise, daß man die Schale mit ihrem Inhalt mehrere Stunden in einen Wassertrockenschrank stellt. Der Gewichtsverlust zeigt uns die Wassermenge an; das übrige ist die Trockensubstanz. Fleischmann hat festgestellt, daß die Trockensubstanz, die man durch Eintrocknen der Milch erzielt, stets etwas zu kleine Werte zeigt, weil der Milchzucker beim Eintrocknen nicht mit seinem Kristallwasser, sondern ganz oder teilweise im wasserfreien Zustande zurückbleibt. Macht man unter Beachtung aller nötigen Vorsicht zwei Parallel-

versuche, so kann es vorkommen, daß sie bis auf ± 0,15 % voneinander abweichende Ergebnisse zeigen, ein Umstand, der wahrscheinlich in dem soeben angedeuteten merkwürdigen Verhalten des Milchzuckers zu liegen scheint. Die zulässige Fehlergrenze ist nach Fleischmann [1]) ± 0,15 %. Da es ferner vorkommen kann, daß trotz aller Bemühungen doch kleine Mengen Wassers von den fest eintrocknenden Eiweißkörpern eingeschlossen und am Verdunsten gehindert werden, und daß während der langen Trocknung Oxydationsprozesse stattfinden können, läßt sich bekanntlich die Menge der Trockenmasse in der Milch nicht mit Sicherheit und Schärfe wie die des Fettes bestimmen. Deshalb empfiehlt Fleischmann die Bestimmung der Trockenmasse durch Berechnung unter Benutzung der von ihm aufgestellten Formel aus dem spezifischen Gewicht und dem Fettgehalt.

Die Fleischmannsche Formel ist folgende:

$$t = 1{,}2\,f + 2{,}665\,\frac{100 \cdot s - 100}{s}$$

Die angegebene Formel ist auf rein mathematischem Wege gewonnen worden und beruht auf folgenden Voraussetzungen:

1. daß das spezifische Gewicht der fettfreien Trockenmasse für alle Arten gewöhnlicher Kuhmilch annähernd den gleichen Wert und zwar einen solchen von $n = 1{,}600734$ besitzt,
2. daß dem Fett in der normalen Milch im Durchschnitt das spezifische Gewicht $o = 0{,}931$ zukommt,
3. daß der Wert von s erst bestimmt wird, nachdem er gleichbleibend geworden ist. [2])

e) Fettbestimmung.

1. Bestimmung nach der Methode Gerber.

Von den praktischen Fettbestimmungsmethoden hat sich am besten das Verfahren von N. Gerber [3]) bewährt, welches er Acid-Butyrometrie benannte. Die Methode gilt heutzutage als eine Universal-Fettbestimmungsmethode sowohl bei Milch als auch bei sämtlichen Molkereiprodukten. Das Prinzip, nach dem die Gerbersche

1) Lehrbuch der Milchwirtschaft, 6. Aufl., Paul Parey-Berlin 1923, S. 111.
2) Fleischmann: Lehrbuch der Milchwirtschaft, 6. Aufl., Berlin 1922, S. 105.
3) Milchzeitung, 21 (1892), 891; 22 (1893), 363 und 656; 24 (1895), 169.

Acid-Butyrometrie aufgebaut ist, ist folgendes: Die Submikronen und Amikronen des Kaseins werden durch Kochen mit starker Schwefelsäure in eine molekulare Dispersion übergeführt, d. h. der Käsestoff wird vollkommen gelöst. Dabei würde auch das Milchfett, obgleich die Fette gegen Säuren widerstandsfähig sind, in erheblichem Grade in Fettsäuren und Glyzerin gespalten werden. Diese Spaltung wird aber größtenteils durch einen Zusatz von Amylakohol aufgehoben. Gleichzeitig bewirkt der Zusatz des wasserlöslichen Amylalkohols eine vollständige und klare Abscheidung des Fettes unter Einwirkung der Zentrifugalkraft. Die Untersuchung wird in folgender Weise vorgenommen: In das gut gereinigte Butyrometer pipettiert man mittels der zu diesem Zwecke geeichten Pipette oder mittels eines Säureautomates 10 ccm H_2SO_4 mit dem spezifischen Gewicht 1,815 bei 15° ein, wobei man den Hals des Butyrometers nicht benetzen darf. Mit der Milchpipette mißt man darauf 11 ccm der vorher gut vermischten Milch ab und läßt sie vorsichtig an den Wänden des Prüfers hinabfließen, so daß sich über der Säure eine Milchschicht bildet. Zuletzt gibt man 1 ccm Amylalkohol zu. Es ist zu beachten, daß diese verschiedenen Stoffe genau in der angegebenen Reihenfolge in den Prüfer eingefüllt werden.

Nachdem man diese Stoffe auf diese Weise eingefüllt hat, schließt man den Hals des Prüfers mit einem Gummistöpsel ab und schüttelt kräftig und schnell um. Danach wendet man den Prüfer mehrere Male hin und her, so daß die ganze Masse gut gemischt ist. Dann legt man den Prüfer symmetrisch in die Zentrifuge ein und zentrifugiert 4 Minuten lang mit einer Geschwindigkeit von 1000 Umdrehungen in der Minute. Nach dem Zentrifugieren legt man die Prüfer in ein Wasserbad von 60 bis 65° ein und läßt sie einige Minuten darin, bevor man das Ablesen vornimmt. Das Ablesen geschieht unter Berücksichtigung des Meniskus, indem man einfach den Fettgehalt in Prozenten direkt an der Skala abliest. Dies Gerbersche Fettbestimmungsverfahren gestattet, mit Hilfe einer geübten Person befriedigende Ergebnisse zu erzielen, welche von denen der quantitativen Analyse nach Gottlieb und Röse im schlimmsten Falle nicht viel mehr als 0,1 % [1]) differieren. Man darf die Leistung des Verfahrens wohl für alle praktischen Verhältnisse als

1) P. Vieth: Die neuere Massenfettbestimmung für Milch, Bremen 1895, S. 31—36 und 60.

gute bezeichnen. Wenn in einer Probe die Fettsäule nicht ganz klar abgeschieden ist, so zentrifugiert man nochmals. Dieses Verfahren gibt bei der Vollmilch sehr befriedigende Resultate, bei der Magermilch dagegen im allgemeinen zu niedrige Werte. Die Ursache liegt darin, daß die weitgehende Feinverteilung der Fettkügelchen in solcher Milch eine vollkommene Ausscheidung des Fettes erschwert; man soll daher das Schleudern mehrmals wiederholen.

Für Magermilch hat Gerber ein besonderes Präzisionsbutyrometer konstruiert, das eine gleiche Skalenröhre besitzt wie das einfache Butyrometer, bei dem aber der innere Durchmesser kleiner ist und die Teilstriche der Skala weit voneinander entfernt liegen. Hierdurch wird eine schärfere Ablesung der Fettsäule (auf 0,01 %) ermöglicht.

Zu praktischen Zwecken kann man Gerbers Verfahren bei Magermilch sehr gut verwenden, jedoch sollte man für eine exakte Bestimmung die Methode von Gottlieb-Röse heranziehen.

2. Die Ausschüttelungsmethode nach Gottlieb-Röse.

Die jetzt meist als Gottlieb-Methode genannte Gottlieb-Röse-Methode ist eine von E. Gottlieb[1]) ausgearbeitete Modifikation der von B. Röse[2]) aufgestellten Fettbestimmungsmethode. Sie wird in folgender Weise gehandhabt:

In einem hohen graduierten Zylinder werden vorher genau abgewogene 10 ccm Milch eingegossen. Zuerst wird die Milch mit 1 ccm 10 proz. Ammoniak des spezifischen Gewichts 0,96 zusammengeschüttelt; es werden 10 ccm 95 proz. Alkohol hinzugegeben, und nach mehrmaligem Schütteln setzt man 25 ccm Äther hinzu. Nachdem man die Röhre verschlossen hat, schüttelt man, wie vorher, unter wiederholtem Umwenden des Zylinders, wodurch alles Fett in Lösung übergeht. Zum Schluß werden noch 25 ccm reinen Petroleumäthers hinzugebracht, worauf man wiederum durch Umwenden gut vermischt. Nach dem letzten Umschütteln läßt man den Zylinder mit seinem Inhalt mehrere Stunden ruhig stehen, damit die Äther-Petroläther-Fettlösung sich ganz abscheidet. Erst wenn man das

1) Landw. Versuchsstation, Bd. 40, S. 1—27.
2) Zeitschr. f. angew. Chemie, 1888, Heft 4.

Volumen der Fettlösung genau festgestellt hat, wird die Hauptmenge dieser Flüssigkeit mittels einer Pipette in ein gewogenes Glasschälchen gegossen.

Das Äther-Petroläthergemisch wird zum Verdunsten gebracht und dann im Trockenschrank bei 100° C einige Stunden getrocknet und nach dem Erkalten im Exsikator gewogen. Das auf diese Weise getrocknete Fett soll klar und blank wie Öl fließen und darf keinen Äthergeruch haben.

Das vom abpipettierten Volum erzielte Gewicht an Fett wird auf das ganze Volumen der abgesetzten Äther-Benzinlösung umgerechnet und auf die abgewogene Milchmenge bezogen.

Diese Methode von Gottlieb-Röse gibt bei Untersuchungen von Vollmilch übereinstimmende Resultate mit der Extraktionsmethode. Aber bei Magermilch erhält man nach Gottlieb-Röse immer höhere Werte als mit der Extraktionsmethode. Die Unterschiede betragen im Durchschnitt 0,03 %.

III. Milchprüfung zwecks Nachweisung von Milchverwässerung.

Damit man beurteilen kann, ob eine Milch verfälscht ist oder nicht, soll man sich vor allen Dingen darüber klar sein, wie die unverfälschte normale Milch zusammengesetzt ist. Als verfälscht soll die Milch betrachtet werden, sobald ihre mittlere chemische Zusammensetzung, mit der sie bei ununterbrochenem und vollständigem Ausmelken das Kuheuter verläßt, durch irgendwelche spätere Einwirkung verändert wird. — Da die verschiedenen Milchbestandteile, namentlich das Fett, an Quantität bedeutend variieren können, so machen sich hier große Schwierigkeiten geltend, um mit Bestimmtheit die Grenzen zu ziehen, in denen die Zusammensetzung der Milch sich halten kann, ohne daß sie als verfälscht angesehen werden darf. Deshalb hat man die Notwendigkeit empfunden, um den Milchhandel kontrollieren zu können, für die Zusammensetzung der Milch gewisse Grenzen festzusetzen.

Die Beurteilung in der Praxis, ob eine Milchverfälschung vorliegt oder nicht, stützt sich zunächst auf das Resultat der chemischen

Untersuchung und dann weiter auf den Vergleich mit der Stallprobe oder der für die Produktionsgegend geltenden Durchschnittswerte der Milchbestandteile. Im allgemeinen schwanken bei gewöhnlicher Mischmilch (Kuhmilch) diese Werte zwischen folgenden Grenzen:

Spezifisches Gewicht	1,029 — 1,034	
Fettgehalt	2,50 — 4,50	%
Trockensubstanz	10,30 —14,70	%
Fettfreie Trockensubstanz . . .	7,80 —10,20	%

Indessen können sowohl die mittlere Zusammensetzung der Milch als auch die Schwankungsgrenzen in den verschiedenen Gegenden ganz verschieden sein. Dies beruht auf Rassenverschiedenheit, klimatischen und anderen Verhältnissen.

Nachweis der Milchverwässerung.

Für die Feststellung der Wässerung der Milch sind folgende Bestimmungen bzw. Berechnungen auszuführen:

1. das spezifische Gewicht (s) bei 15 ° C,
2. der Fettgehalt (f),
3. die fettfreie Trockensubstanz (r).
4. die gesamte Trockensubstanz (t).

Durch Verwässern der Milch werden folgende Veränderungen in ihrer Zusammensetzung eintreten:

1. das spezifische Gewicht der Milch erniedrigt sich,
2. der Gehalt der Milch wird an allen Bestandteilen gleichmäßig erniedrigt; dagegen
3. bleibt der Fettgehalt der Milchtrockensubstanz unverändert.

Die Kenntnis der Werte:

$$s,\ f,\ t \text{ und } r.$$

ermöglichen in den meisten Fällen eine Messung der Fälschungen, mit denen man es in der Praxis am häufigsten zu tun hat.

Berechnung eines Wasserzusatzes.

Für die Berechnung der zur Milch zugegebenen Wassermenge geht man am sichersten von der fettfreien Trockensubstanz aus, da diese im Gegensatz zum spezifischen Gewicht und besonders zum Fett den geringsten Schwankungen unterworfen ist. Der Wasser-

zusatz wird nach folgender von F. J. Herz[1]) aufgestellten Formel aus der fettfreien Trockensubstanz berechnet:

$$x = \frac{100}{r_1}(r - r_1);$$

x = die zu 100 Teilen reiner Milch zugesetzte Wassermenge.
r = der prozentuale Gehalt der Stallprobe bzw. die ursprüngliche Milch an fettfreier Trockensubstanz.
r_1 = der prozentuale Gehalt der verdächtigen Probe an fettfreier Trockensubstanz.

Eine andere Möglichkeit, den Wasserzusatz zur Milch zu berechnen, bietet sich, wenn man von dem Fettgehalt der Milch ausgeht. Die hierfür geltende Formel lautet:

$$x = \frac{f - f_1}{f_1} \cdot 100,$$

x = die zu 100 Teilen reiner Milch zugesetzte Wassermenge.
f = der prozentuale Gehalt der ursprünglichen Milch an Fett.
f_1 = der prozentuale Gehalt der verdächtigen Probe an Fett.

Die Formel wurde vom Verfasser auf folgende Weise abgeleitet:

a = Milchmenge,
$f\,\%$ = deren Fettgehalt,
x = die zu 100 Teilen reiner Milch zugesetzte Wassermenge,

$\frac{a \cdot f}{100}$ = Gesamtfett der Vollmilch.

$a_1 = a + \frac{a \cdot x}{100}$ = Menge der mit $x\,\%$ Wasser verwässerten Vollmilch,

$\frac{\left(a + \frac{a \cdot x}{100}\right) \cdot f_1}{100}$ = Gesamtfett der verwässerten Vollmilch,

$$a \cdot f = a \cdot f_1 + \frac{a \cdot x}{100} \cdot f_1,$$

$$f = f_1 + \frac{x}{100} \cdot f_1,$$

$$100 \cdot f = 100 \cdot f_1 + x \cdot f_1,$$

$$x = \frac{f - f_1}{f_1} \cdot 100.$$

1) Chemiker-Zeitung 1893, 17, S. 836.

Ein weiterer Weg zur Feststellung des Wasserzusatzes zur Milch ergibt sich, wenn man das spezifische Gewicht der Milch zugrunde legt und die für die Berechnung nötige Formel in analoger Weise ableitet. Sie lautet demnach:

$$x = \frac{s - s_1}{s_1 - 1} \cdot 100$$

x = die auf 100 Teile reiner Milch zugesetzte Wassermenge.
s = das spezifische Gewicht der ursprünglichen Milchprobe.
s_1 = das spezifische Gewicht der verdächtigen Probe.

C. Experimenteller Teil.

I. Berechnung des Wasserzusatzes mit praktischen Methoden.

(Versuch 1 bis 4.)

Es ist bereits oben (S. 9 d. Arb.) darauf hingewiesen, daß die in der Einleitung erwähnten Unstimmigkeiten zwischen errechnetem und tatsächlich erfolgtem Wasserzusatz liegen können:

1. an einer nicht genügenden Genauigkeit der in Betracht kommenden Werte,
2. an einer Veränderung einzelner Milchbestandteile beim Wasserzusatz.

Um das festzustellen, wurde folgender Weg eingeschlagen:

Die zu den Versuchen dienenden Milchproben wurden stets in Gegenwart des Verfassers aus einer im Viehstall des Tierzuchtinstituts der hiesigen Universität gewonnenen Mischmilch mehrerer Kühe entnommen. Es war also sicher unverfälschte Mischmilch. Die Fütterung der Milchkühe bestand damals aus Trockenschnitzel 2 kg, Wiesenheu 2 kg, Stroh 4 kg, Kokoskuchen 2 kg und Palmkern 2 kg.

Versuch 1: Die Vollmilch war früh gegen 6 Uhr entnommen und bis 9 Uhr in einem kühlen Raume des Molkereiinstitutes aufbewahrt. Eine Doppelbestimmung des Fettgehaltes nach Gerber ergab 3,5 %. Das spezifische Gewicht wurde mit Hilfe des Aräometers etwa 5 bis 6 Stunden nach dem Melken auf 30,8 Lactodensimetergrad entsprechend dem Wert von 1,0308 bei genau 15° C ermittelt. Aus diesen beiden Größen wurde die Trockensubstanz nach der Formel von Fleischmann festgestellt; sie betrug 12,163 %. Die fettfreie Trockensubstanz läßt sich ermitteln, indem der Fettgehalt von der Menge der gesamten Trockensubstanz abgezogen wurde:

$$r = t - f = 8{,}663\ \%.$$

Am Nachmittag wurde dieselbe Milch mit genau 9,7 % Gewichtsteilen Wasser auf 100[1]) versetzt. Die Resultate mit dieser verfälschten Milch der nach derselben Methode durchgeführten Untersuchung waren:

1. $f_1 = 3{,}10$ %
2. $r_1 = 8{,}005$ %
3. $s_1 = 28{,}50$
4. $t_1 = 11{,}105$ %

Die gefundene Wassermenge wurde nach der angegebenen Formel aus dem spezifischen Gewicht berechnet und ergab 8,1 % statt der tatsächlich zugegebenen 9,7 %. Aus dem Fettgehalt berechnet, betrug die ermittelte Wassermenge 12,9 % statt 9,7 %. Schließlich wurde das zugegebene Wasser auch aus der fettfreien Trockensubstanz berechnet und auf 8,2 % festgestellt.

Versuch 2: Eine andere Mischmilch aus dem Haustiergarten des Landwirtschaftlichen Instituts wurde genau so behandelt und wie oben untersucht. Der Wasserzusatz betrug in diesem Falle 11,9 %. Die errechneten Resultate waren:

	f	*s*	*t*	*r*
Vollmilch	4,3 %	31,5	12,298 %	8,998 %
verwässerte Vollmilch	3,8 %	28,3	11,654 %	8,054 %

Der Wasserzusatz aus diesen Größen betrug aus:

s berechnet 11,3 %
f „ 13,2 %
r „ 11,7 %
} statt 11,9 %.

Versuch 3: Eine Vollmilch, wie im 1. und 2. Versuch entnommen und behandelt, wurde mit einer Handzentrifuge alter Konstruktion schwach entrahmt. Der Wasserzusatz betrug hier 10,1 %.

Die Untersuchungswerte betrugen für:

	f	*s*	*t*	*r*
Entrahmte Milch	1,19 %	32,9	10,017 %	8,827 %,
Verwässerte entrahmte Milch .	1,09 %	30,7	9,246 %	8,156 %.

1) Es sei hervorgehoben, daß bei der Verwässerung in sämtlichen Versuchen dieser Arbeit sowohl die Wasser- als Milchmenge gewogen worden ist und unter Prozenten der Verfälschung daher auch nur Gewichtsprozente (auf 100) verstanden werden.

Die gefundene Wassermenge betrug, berechnet aus:

$$\left.\begin{array}{l} s = 7{,}2\,\% \\ f = 9{,}2\,\% \\ r = 8{,}2\,\% \end{array}\right\} \text{ statt } 10{,}1\,\%.$$

Versuch 4: Bei diesem Versuch wurde die auf dieselbe Weise entnommene Milch mit einer Zentrifuge scharf entrahmt und mit 10,2 % Wasser verfälscht. Die Untersuchungsergebnisse waren für:

	f	s	t	r
Magermilch	0,04 %	35,8	9,259 %	9,219 %
Verwässerte Magermilch	0,03 %	33,1	8,575 %	8,545 %.

Die berechnete Wässerung betrug nach:

$$\left.\begin{array}{l} s = 8{,}1\,\% \\ f = 33{,}3\,\% \\ r = 7{,}9\,\% \end{array}\right\} \text{ statt } 10{,}2\,\%.$$

Die große Differenz, die eine Berechnung des Wasserzusatzes aus f bei diesem Versuch zeigt, ist dadurch begründet, daß bei Untersuchung der Magermilch auch mit dem Präzisionsbutyrometer der Fettgehalt sich weniger genau bestimmen läßt.

Bei allen diesen Versuchen wurde selbst entnommene Milch als Basis für die Berechnungen verwendet. Wenn diese Voraussetzung in der Praxis fehlt, so greift man als Ersatz zu einer Stallprobe. Dabei ist zu beachten, daß die Bedingungen, unter denen die Stallprobe entnommen wird, möglichst die gleichen sind, wie sie bei der Milch waren, von der angenommen wird, daß sie gefälscht ist. Auf keinen Fall kann die Stallprobe später als drei Tage nach dem Vorfall entnommen werden, da infolge der möglichen Schwankungen, der die Milch in ihrer Zusammensetzung unterworfen ist, die Beweiskraft der Stallprobe leidet. Eine in jeder Beziehung einwandfrei vorgenommene Stallprobe ergibt Werte, die sich wenig von den tatsächlichen unterscheiden.

In solchen Fällen, wo es nicht möglich ist, eine Stallprobe zu entnehmen, ist man gezwungen, mittlere Werte der Produktionsgegend der Berechnung zugrunde zu legen. Da die Milch in ihrer Zusammensetzung aber größeren Schwankungen unterworfen ist, kann man mit Hilfe dieser Durchschnittswerte den Grad der Verwässerung nur annähernd treffen. Hat z. B. ein Händler Milch von

hohem Fettgehalt und hohem spezifischen Gewicht verfälscht, so können die Werte der Milch sich trotz der Verfälschung noch innerhalb der polizeilich zulässigen Grenzen bewegen.

Tabelle I.

Übersicht über die Versuche 1—4.

Schematische Darstellung der angegebenen Versuche.

Versuchs-Nr.	Untersuchte Milch	Milchbestandteile				Wasserzusatz berechnet aus			
		f (Gerber) %	*s* (Aräometer)	*t* (Fleischmann) %	*r* (Fleischmann) %	*r* %	*f* %	*s* %	Die tatsächliche Wassermenge %
1.	Vollmilch	3,5	30,8	12,163	8,663				
	dto. verwässert . .	3,1	28,5	11,105	8,005	8,2	12,9	8,1	9,7
2.	Vollmilch	4,3	31,5	13,298	8,998				
	dto. verwässert . .	3,8	28,3	11,654	8,054	11,7	13,2	11,3	11,9
3.	Entrahmte Milch .	1,19	32,9	10,017	8,827				
	dto. verwässert . .	1,09	30,7	9,246	8,156	8,2	9,2	7,2	10,1
4.	Magermilch	0,04	35,8	9,259	9,219				
	dto. verwässert . .	0,03	33,1	8,575	8,545	7,9	33,3	8,1	10,2

Wie die Tabelle zeigt, besteht zwischen der errechneten und tatsächlichen Wassermenge immer ein erheblicher Unterschied. Es lag der Gedanke nahe, daß diese großen Schwankungen zum Teil in der angewandten Methode ihre Ursachen haben könnten, denn es wurden zur Bestimmung der zu der Berechnung des Wasserzusatzes eingesetzten Größen Methoden angewandt, die in der Praxis gebräuchlich sind und daher nur ein gewisses Maß von Genauigkeit verbürgen. Um von Versuchsfehlern möglichst frei zu sein, sind die folgenden Versuche in ähnlicher Weise angestellt worden, doch mit dem Unterschied, daß die Größen der in Betracht kommenden Werte *s*, *f* und *l* mit möglichster Genauigkeit auf analytischem Wege festgestellt wurden.

Es sei hier nochmals betont, daß zur Kontrolle der Genauigkeit bei sämtlichen Versuchen Parallelversuche unter gleichen Bedingungen angestellt wurden, bei denen die ermittelten Werte immer übereinstimmten. Das spezifische Gewicht wurde mit dem Pykno-

meter bei genau 15° festgestellt. Die Trockensubstanz wurde neben der Berechnung nach der Formel von Fleischmann analytisch festgestellt, Fett dagegen wurde bestimmt nach Gottlieb und Röse. Vollmilch wurde in allen folgenden Versuchen unter denselben Bedingungen entnommen, wie in den früher durchgeführten Versuchen angegeben worden ist.

II. Berechnung des Wasserzusatzes aus analytisch ermittelten Werten.

(Versuch 5 bis 8.)

Versuch 5. Der Wasserzusatz betrug hier 11,1 %. Die Daten der Vollmilch und der verwässerten Milch betrugen:

	f %	s	r(%) analytisch	r(%) Fleischmann
Vollmilch	4,133	31,0	8,727	8,840
Verwässerte Vollmilch	3,719	28,1	7,785	8,103

Die gefundene Wassermenge betrug:

aus der analytisch bestimmten Trockensubstanz berechnet	12,1 %	statt der wirklich zugegebenen 11,1 %.
(aus Trockensubstanz nach Fleischmann berechnet 9,1 %)		
aus dem Fett berechnet	11,1 %	
aus dem spez. Gewicht berechnet . .	10,3 %	

Versuch 6:

	f %	s	r(%) analytisch	r(%) Fleischmann
Vollmilch	3,795	29,9	8,492	8,497
Verwässerte Vollmilch	3,459	27,4	7,837	7,899

Der Wassergehalt wurde berechnet aus:

der analytisch ermittelten Trockensubstanz zu	8,6 %	statt des tatsächlichen Wasserzusatzes von 9,7 %.
(aus Trockensubstanz nach Fleischmann 7,6 %)		
aus dem Fett	9,7 %	
aus dem spez. Gewicht	9,1 %	

Versuch 7 (von einer Kuh):

	f %		r(%) analytisch	r(%) Fleischmann
Vollmilch	1,743	33,3	8,789	8,924
Verwässerte Vollmilch	1,578	30,2	8,042	8,153

Der Wassergehalt wurde errechnet aus:

der analytischen Trockensubstanz zu . 9,3 %
(aus Trockensubstanz nach Fleischmann 9,4 %)
aus dem Fett . . . . . 10,5 %
aus dem spez. Gewicht . . . . . 10,2 %

} statt des tatsächlichen Wasserzusatzes von 10,5 %.

Versuch 8:

	f %	s	r(%) analytisch	r(%) Fleischmann
Magermilch	0,077	36,5	9,4090	9,3967
Verwässerte Magermilch	0,066	33,0	8,4094	8,5230.

Die gefundene Wassermenge betrug aus:

der Trockensubstanz (analytisch) . . 11,8 %
(aus Trockensubstanz nach Fleischmann 10,3 %)
aus dem spez. Gewicht . . . . . 10,6 %

} statt 10,6 %.

Tabelle II.

Übersicht über die Versuche 5—8.

Versuchs-Nr.	Untersuchte Milch	Milchbestandteile						Wasserzusatz, berechn. aus				
		f (Gottlieb) %	s (Pyknom.)	t analytisch %	r analytisch %	t nach Fleischmann %	r nach Fleischmann %	r analyt. %	r nach Fleischmann %	f %	s %	die tatsächliche Wassermenge %
5.	Vollmilch . .	4,133	31,0	12,860	8,727	12,973	8,840	12,1	9,1	11,1	10,3	11,1
	dto. verw. .	3,719	28,1	11,504	7,785	11,822	8,103					
6.	Vollmilch . .	3,795	29,9	12,287	8,492	12,292	8,497	8,6	7,6	9,7	9,1	9,7
	dto. verw. .	3,459	27,4	11,296	7,837	11,358	7,899					
7.	Vollmilch . .	1,743	33,3	10,529	8,789	10,664	8,924	9,3	9,4	10,5	10,2	10,5
	dto. verw. .	1,578	30,2	9,620	8,042	9,731	8,153					
8.	Magermilch .	0,077	36,5	9,486	9,4090	9,474	9,3967	11,8	10,3	—	10,6	10,6
	dto. verw. .	0,066	33,0	8,4754	8,4094	8,589	8,523					

Wenn man die nach der analytischen Methode errechneten Werte der Tabelle II genau betrachtet, so muß man feststellen, daß die Mängel, die sich bei der Berechnung in Tabelle I ergeben, zum größten Teile beseitigt worden sind. So stimmt der aus f errechnete Wasserzusatz vollständig mit dem tatsächlichen überein. Soweit sich diese Behauptung auf Zentrifugen-Magermilch, also auf beinahe fettfreie Milch bezieht, ist es nicht ratsam, als Basis für die Berechnung den Fettgehalt zu nehmen, da er sehr klein ist und ein kleiner zufälliger Fehler nachher bei der Berechnung sehr ins Gewicht fällt. Bei der Berechnung des Wasserzusatzes aus f ist es erforderlich, daß sämtliche Operationen mit außerordentlicher Genauigkeit durchgeführt werden. Fett muß man bis zur dritten Dezimalstelle exakt bestimmen. Selbst wenn man nur kleinste Werte der dritten Dezimale nicht mit berücksichtigt, so zeigen sich für unsere Feststellungen doch beachtenswerte Unterschiede. Als Beispiel sei hier die Berechnung des Fettes aus dem Versuch 6 angegeben:

Die ermittelte Fettmenge von 3,795 % wurde bei der Vollmilch auf 3,8 %, bei der verwässerten Milch dagegen von 3,459 % auf 3,46 % abgerundet. Der Unterschied betrug bei dieser anscheinend geringen Wertveränderung + 0,1 %. Gleichzeitig wurde das Fett derselben Milch nach Gerber ermittelt. Es betrug $f = 3{,}75$ %, $f_1 = 3{,}4$ %; obwohl hier die Bestimmung nach Gerber ganz exakt durchgeführt wurde, zeigte sich ein Unterschied von + 0,6 % in der Berechnung des Wasserzusatzes.

Betrachten wir in der Tabelle II die Werte der fettfreien Trockensubstanz, so sind die in Erscheinung tretenden ±-Differenzen auffällig. Die Ursache liegt darin begründet, daß, wie eingangs erwähnt, die auf analytischem Wege ermittelte Trockensubstanz niemals ganz genau der tatsächlichen Menge entspricht. Die dadurch bedingte Ungenauigkeit ist daher unvermeidbar. Beachtenswerter dagegen ist die Tatsache, daß bei der Anwendung der Fleischmannschen Formel fast immer Differenzen zwischen dem errechneten und dem tatsächlichen Wasserzusatz nach der Minusseite hin festzustellen sind. Zu erklären ist diese Erscheinung damit, daß die Formel von Fleischmann für die Untersuchung verwässerter Milch offenbar nicht geeignet ist. Diese Ungültigkeit der Fleischmannschen Formel für verwässerte Milch wurde bereits von A. Behre[1]) beobachtet.

1) Pharmazeut. Zentralh. 50, 1909, 156.

der bei gewässerten Proben Abweichungen bis zu 0,7 % feststellte. Der Grund der Unstimmigkeit liegt, wie später gezeigt werden wird, darin, daß eine der von Fleischmann als konstant gesetzten Größen sich bei Wasserzusatz ändert (s. S. 46/47 d. Arb.)

Betrachtet man endlich in Tabelle II die aus dem spezifischen Gewicht errechnete Wassermenge, so ist festzustellen, daß bei fettreicher Milch die Unterschiede zwischen errechneter und tatsächlicher Wassermenge bedeutend größer sind als bei fettarmer Milch und schließlich bei Magermilch mit minimalem Fettgehalt ganz verschwinden.

III. Kontrollversuche mit Magermilch.

(Versuch 9 bis 13.)

Um dieses Verschwinden der Differenz bei minimalem Fettgehalt durch weitere Versuche zu bestätigen, wurden fünf Versuche mit Magermilch angestellt, deren Resultate in Tabelle III zusammengestellt sind.

Da die Tabelle die Werte für die Bestandteile der untersuchten Milcharten und die Ergebnisse über die gegebenen und gefundenen Wassermengen deutlich zeigt, erübrigt es sich, die einzelnen Positionen besonders zu erklären. Nur folgendes sei bemerkt: Im Versuch 10 handelt es sich um dieselbe Milch wie bei Versuch 9, nur ist dort mehr Wasser hinzugesetzt worden.

In den Versuchen 12 und 13 wurde die Magermilch jedesmal von einer bestimmten Kuh entnommen, es war also keine Mischmilch, wie in den früheren Versuchen. Im Versuch 12 handelt es sich um die Kuh Nr. 1426 und im Versuch 13 um Nr. 71702 der Rindviehbestände des Landwirtschaftlichen Instituts.

Obwohl die Fleischmannsche Formel[1]) für Zentrifugenmagermilch nicht angewandt werden kann, aus Gründen, die später bei der Untersuchung von Zentrifugenschlamm erwähnt werden sollen, sind hier doch die versuchsweise errechneten Werte eingetragen. Wie schon bei früheren Versuchen, so zeigte sich auch hier, daß immer Differenzen nach der Minusseite hin auftreten.

1) Fleischmann, Lehrbuch der Milchwirtschaft, 6. Aufl., S. 281/282.

Tabelle III.

Übersicht über die Versuche 9 bis 13.

Versuchs-Nr.	Untersuchte Milch	Milchbestandteile						Wasserzusatz, berech. aus				
		f (Gottlieb) %	s (Pyknom.) %	t analytisch %	r analytisch %	t nach Fleischmann %	r nach Fleischmann %	r analyt. %	r nach Fleischmann %	f %	s %	die tatsächliche Wassermenge %
9.	Mischmilch, schwach entrahmt . .	1,205	33,05	10,077	8,872	9,971	8,766	9,8	9,1	9,6	9,4	9,6
	dto. verwäss.	1,099	30,20	9,179	8,080	9,131	8,032					
10.	Mischmilch, schwach entrahmt . .	1,205	33,05	10,077	8,872	9,971	8,766	15,6	14,3	14,6	14,5	14,6
	dto. verwäss.	1,052	28,85	8,822	7,770	8,724	7,672					
11.	Mischmilch, stark entrahmt	0,0817	32,1	8,4482	8,3665	8,386	8,3043	9,0	10,4	—	10,7	10,7
	dto. verwäss.	0,0671	29,0	7,7458	7,6787	7,5915	7,5244					
12.	Einzelmilch, stark entrahmt	0,0585	32,8	8,3945	8,336	8,5325	8,474	26,0	23,4	—	24,2	24,2
	dto. verwäss.	0,0435	26,4	6,6565	6,613	6,9065	6,863					
13.	Einzelmilch, stark entrahmt	0,0975	34,9	9,0045	8,907	9,1035	9,006	23,0	23,4	—	24,2	24,2
	dto. verwäss.	0,0806	28,1	7,3226	7,242	7,3796	7,299					

Bei der Berechnung der analytisch ermittelten Trockensubstanz haben sich wieder, wie in den früheren Versuchen, kleine Differenzen gezeigt, deren Ursache bei der Bestimmung der Trockensubstanz angegeben worden ist.

Die in der verfälschten entrahmten Milch vorhandene Wassermenge läßt sich auch, wie bei der Vollmilch, genau aus dem Fettgehalt berechnen, solange es sich nicht um Zentrifugenmagermilch handelt, die beinahe absolut fettfrei ist. Das wichtigste Ergebnis der in Tabelle III angeführten Versuche ist folgendes:

Bei fettarmer Milch läßt sich die zugegebene Wassermenge aus dem spezifischen Gewicht bis auf 0,1 % berechnen, wenn man *s* bis zur vierten Dezimale bestimmt. Je größer der Fettgehalt ist, um so größer ist die Differenz zwischen zugegebener und berechneter Wassermenge.

Nehmen wir infolgedessen nun an, daß bei fettreicher Milch unter dem Einfluß der Verwässerung eine Änderung im spezifischen Gewicht des Gemisches eintritt, so würde dies eine Erklärung jener Erscheinung abgeben; um die Faktoren kennen zu lernen, welche eine Änderung des spezifischen Gewichtes der Milch herbeiführen können, wurden deshalb folgende weitere Versuche angestellt.

IV. Änderung im spez. Gewicht, zurückgeführt auf Kontraktion des Fettes.

(Versuch 14 bis 21.)

Verfasser ging von der Vorstellung aus, daß unter bestimmten Umständen die Milch einer Kontraktion unterworfen ist. Entnommen wurde die Milch von der Kuh Nr. 117459. Die Milch wurde kurz nach dem Melken untersucht, zunächst in reinem Zustande, dann aber mit 50 % Wasserverdünnung (und zwar verwendete man zwei gleich geeichte Pipetten; mit der ersten wurde die Milch, mit der zweiten das Wasser pipettiert. Um die Mischung von 50 % genau zu ermöglichen, wurde jede Pipette mit der gemischten Flüssigkeit gut gespült). Nun wurde die Milch 24 Stunden im kühlen Raume aufbewahrt und dann beide Milcharten nochmals untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind aus der untenstehenden Tabelle IV ersichtlich.

Tabelle IV.

Milchsorte:	Vollmilch	Vollmilch, 50% verwässert
	s (Pyknometer)	*s* (Pyknometer)
Kurz nach dem Melken . .	31,3	15,9
24 Stunden nach dem Melken	31,8	15,9
Differenz des spezifischen Gewichts = Kontraktion .	0,0005	0,0

Versuch 15: Entnommen wurde eine Mischmilch, wieder aus dem Institut. Das spezifische Gewicht der kuhwarmen Milch wurde mit Hilfe des Pyknometers sofort bestimmt. Dann wurde dieselbe Milch wieder mit 50 % wie vorher verdünnt (pipettiert) und sofort untersucht.

Die Milchmenge aus diesen beiden Versuchen blieb 27 Stunden bei einer Temperatur von 10 bis 12 ° C stehen, und dann wurde das spezifische Gewicht nochmals bestimmt.

Schließlich wurden beide Milchsorten auf 37,5 ° C (kuhwarm) im Wasserbade erwärmt, dann sofort auf + 15 ° C gekühlt und das spezifische Gewicht bestimmt.

Die Tabelle V zeigt die Ergebnisse.

Tabelle V.

Milchsorte:	Vollmilch	Vollmilch, 50 % verwässert
	s (Pyknometer)	*s* (Pyknometer)
Kuhwarm	28,2	14,3
27 Stunden gestanden . . .	29,4	14,3
Kontraktion	0,0012	0,0
Auf 37,5 ° C erwärmt	28,2	14,1
Kontraktion	0,0	0,0002

Aus den beiden Versuchen 14 und 15 geht hervor, daß mit Wasser versetzte Milch auch bei längerem Stehen ihr spezifisches Gewicht nicht ändert, daß also durch den Wasserzusatz das Fett zum Erstarren gebracht worden ist. Es zeigt sich ferner, daß erwärmte Milch, bei der also die Fettkügelchen verflüssigt worden sind, wieder auf die ursprüngliche Höhe des spezifischen Gewichtes der frischen kuhwarmen Milch zurückgeht, d. h. die Kontraktion verschwindet; somit wurde bestätigt, was Fleischmann seinerzeit berichtete.[1])

1) Fleischmann und Wiegner, Journal f. Landwirtschaft Bd. 61, S. 313.

Versuch 16: Dieser Versuch wurde mit dreiviertel Tag alter Vollmilch unter denselben Verhältnissen wie Versuch 14 unternommen und durchgeführt.

Tabelle VI.

Milchsorte:	Vollmilch	Vollmilch mit 50% verwässert
	s (Pyknometer)	*s* (Pyknometer)
17 Stunden gestanden . . .	31,9	16,1
Auf 37,5° erwärmt	31,4	15,9
Kontraktion	0,0005	0,0002

Versuch 17: Magermilch wurde 15 Stunden bei + 8° C aufbewahrt. Es sollte geprüft werden, ob die vorhin genannten Kontraktionen auch bei der Magermilch zutreffen.

Aus der Tabelle VII geht hervor, daß bei der Magermilch keine Kontraktion stattfindet.

Tabelle VII.

Milchsorte:	Magermilch	Magermilch mit 50% verwässert
	s (Pyknometer)	*s* (Pyknometer)
15 Stunden gestanden . . .	35,6	17,9
Auf 37,5° C erwärmt . . .	35,6	17,9
Kontraktion	0,0	0,0

Da es sich gezeigt hat, daß bei fallendem Fettgehalte die Kontraktion kleiner wird, sollte festgestellt werden, in welchem Zusammenhang die Kontraktion mit dem Fett steht.

Versuch 18: Eine Vollmilch wurde von der schwarzbunten Holländer Kuh Nr. 1426 entnommen; sie hatte einen Fettgehalt von 4% (Gerber). Die Milch wurde scharf entrahmt. Die Magermilch

zeigte 0,07 % Fett, der Rahm dagegen 32,5 %. Aus dieser Magermilch wurde durch Hinzufügen verschiedener Mengen Rahm Milch mit verschieden hohem Fettgehalt hergestellt, und zwar mit 2,1; 4,2 und 6,3 %. Als Beispiel für die Berechnung dieser Mischungen sei folgende Aufstellung angefügt:

$$\begin{aligned} &\text{Magermilch} \;.\;.\; = 0{,}07\ \%f, \\ &\text{Rahm} \;.\;.\;.\;. = 32{,}50\ \%f. \end{aligned}$$

Mit Hilfe der Köhlerschen Rahmspritze wurden 15 g Rahm entnommen. Sie enthielten in diesem Falle 4,875 % *f*. Damit die nötige Menge Magermilch bestimmt werden konnte, die nötig war, um mit dem Rahm zusammen eine 2,1 % fetthaltige Milch zu erhalten, wurde folgende Berechnung angestellt:

$$\frac{100 \cdot 4{,}875}{2 - 0{,}07} - 15 = 237{,}6 \text{ g Magermilch},$$

Also 237,6 g Magermilch mit einem Fettgehalt von 0,07 % + 15 g Rahm mit 32,5 % Fettgehalt liefern eine Milch, die 2,1 % Fett enthält. Die auf diese Weise hergestellte Milch zeigte nach Gerber bestimmt 2,1 % Fett. Ähnlich wurden Milchen hergestellt auf dieselbe Weise, deren Fettgehalt 4,2 und 6,3 % betrug. Sie wurden, wie in den vorausgegangenen Versuchen auf die Kontraktion geprüft. Es sollte vor allem die Wertänderung des spezifischen Gewichts der Milch beim Abkühlen derselben im Verhältnis zum Fettgehalt der Milch beobachtet werden. Gleichzeitig wurden unter demselben Gesichtspunkte die gleiche Zentrifugenmagermilch und die ursprüngliche Vollmilch (4 % Fett) untersucht, um mit ersterer erneut zu beweisen, daß in der Magermilch keine Kontraktion stattfindet, und mit letzterer einen Vergleich anzustellen mit der künstlich hergestellten, zentrifugenschlammfreien 4,2proz. Vollmilch. Alle Versuche wurden einwandfrei und nach zwei verschiedenen Methoden durchgeführt; einmal mit Hilfe des Pyknometers, zum anderen mit dem geeichten Laktodensimeter. Sämtliche Milcharten haben bei 12 ° C 30 Stunden gestanden und dann wurde das spezifische Gewicht nach beiden genannten Methoden bestimmt. Danach wurden die Milchmengen auf 37,5 ° erwärmt und abermals in derselben Weise das spezifische Gewicht festgestellt. Die folgenden Tabellen VIII a und VIII b zeigen die gefundenen Werte:

Tabelle VIIIa.

Spezifisches Gewicht, mit Pyknometer ermittelt:					
Untersuchte Milch:	Magermilch $f=0{,}07\%$	hergestellte Milch mit $f=2{,}1\%$	hergestellte Milch mit $f=4{,}2\%$	ursprüngl. Vollmilch $f=4{,}0\%$	hergestellte Milch mit $f=6{,}3\%$
Nach 30 Stunden auf 12°	37,0	34,9	32,9	32,9	30,8
Nach Erwärmung auf 37,5°	37,0	34,5	32,1	32,1	29,7
Kontraktion	0,0	0,0004	0,0008	0,0008	0,0011

Tabelle VIIIb.

Spezifisches Gewicht, mit geeichtem Laktodensimeter ermittelt:					
Untersuchte Milch:	Magermilch $f=0{,}07\%$	hergestellte Milch mit $f=2{,}1\%$	hergestellte Milch mit $f=4{,}2\%$	ursprüngl. Vollmilch $f=4{,}0\%$	hergestellte Milch mit $f=6{,}3\%$
Nach 30 Stunden auf 12°	36,6	34,7	32,9	32,9	31,4
auf 37,5° C erwärmt	36,6	34,5	32,5	32,5	30,8
Kontraktion	0,0	0,0002	0,0004	0,0004	0,0006

Als wichtiges Ergebnis geht aus der Tabelle hervor, daß die Kontraktion durch das Fett hervorgerufen wird, und zwar dadurch, daß die ursprünglich im unterkühlten Zustande sich befindlichen Fettkügelchen nach und nach erstarren und sich hierbei kontrahieren; dabei steht der Umfang der Kontraktion annähernd in einem proportionalen Verhältnis zum Fettgehalt. Nebenbei kann festgestellt werden, daß Magermilch keine Kontraktion zeigt, und daß Vollmilch mit gleichem Fettgehalt, ganz gleich, ob zentrifugenschlammfrei oder nicht, bezüglich der Kontraktion immer dieselben Werte zeigt.

Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Fleischmann und Wiegner, welche ergaben, daß die

Zunahme des spezifischen Gewichts beim Erstarren des Fettes der Milch um so größer wird, je höher ihr Fettgehalt ist. Bei Magermilch mit sehr geringem Fettgehalt konnten sie ebenfalls kein Ansteigen des spezifischen Gewichts weder nach längerem Stehen noch nach starker Abkühlung beobachten.[1]) Über den physikalischen Zustand hat van Dam[2]) exakte Angaben gemacht, welche eine auftretende Kontraktion durch den Einfluß von Temperatur und Zeit auf den Aggregatzustand des Fettes zeigen.

Versuch 19: Da die Fettkügelchen in der Milch in verschiedener Größe auftreten, war es interessant, festzustellen, ob in solchen Fällen eine gleiche oder unterschiedliche Kontraktion stattfindet. Zu diesem Zwecke wurde Milch von den ostfriesischen Kühen Nr. 1464 und 1443 des Landwirtschaftlichen Institutes genommen; erstere war altmelkend und ergab daher Milch mit kleinen Fettkügelchen, letztere war frischmelkend und zeigte in der Milch große Fettkügelchen.

Nach der im Versuch 18 angeführten Berechnung wurden Milcharten mit verschiedenem Fettgehalt hergestellt, und zwar hatten die Milchsorten von erstgenannter Kuh (Nr. 1464) 1,7, 3,7 und 5,7 %, die der zweiten Kuh (Nr. 1443) 2,0, 4,1 und 6,2 % (nach Gerber). Sämtliche Milch blieb 30 Stunden bei 10 bis 12° C kühl stehen und wurde dann untersucht.

Tabelle IXa.

Milch von der Kuh Nr. 1464				
Untersuchte Milch	Spez. Gewicht	Hergestellte Milch mit 1,7 % Fett	3,7 % Fett	5,7 % Fett
30 Std. auf 10—12° gestanden	Pyknometer	32,4	32,3	28,4
Auf 37,5° C erwärmt	Pyknometer	32,3	32,1	27,8
Kontraktion	—	0,0001	0,0002	0,0006

1) Fleischmann und Wiegner: Journal für Landwirtsch. 1913, Bd. 61, S. 314 und 316.

2) van Dam: Landwirtschaftl. Versuchsstationen Bd. 86, S. 393 ff.

Tabelle IXb

Milch von der Kuh Nr. 1443.				
Untersuchte Milch	spez. Gewicht	hergestellte Milch mit: 2% Fett	4,1% Fett	6,2% Fett
30 Stunden gestanden auf 10—12° C	Pyknom.	35,5	33.3	31,2
Auf 37,5° erwärmt . .	Pyknom.	35,4	33,1	30,8
Kontraktion	—	0,0001	0,0002	0,0004

Es zeigt sich, daß die Größe der Fettkügelchen keinen meßbaren Einfluß auf die Kontraktion hat, die Kontraktion aber ihre Ursache im Fett hat.

Versuch 20: Nach älteren Anschauungen soll auch Kasein die Kontraktion verursachen. Um nachzuprüfen, ob dies der Fall sein kann, wurde eine Reihe weiterer Versuche angestellt. Die untersuchte Magermilch stammt von der ostfriesischen Kuh Nr. 1426. Im Verlaufe von zwei Tagen wurde das Kasein verschiedenen Einflüssen ausgesetzt. Das spezifische Gewicht der normalen Magermilch mit 0,04 % Fettgehalt betrug, mit dem Pyknometer ermittelt, am ersten Tage 35,2; nachdem sie 20 Minuten in einem Wasserbade von 50° C erwärmt war, zeigte sich keine Änderung des spezifischen Gewichtes. Zur Verhütung der Verdunstung war ein Rückflußrohr eingesetzt worden. Dieselbe Milch erhielt einen Wasserzusatz von 25 % einmal bei 0°, ein andermal bei + 15,5° C. Das spezifische Gewicht war in beiden Fällen unverändert (28,1). Es ist somit auch hier durch das Kasein keine Veränderung hervorgerufen worden. Am zweiten Tage wurde dieselbe Operation wiederholt und keine Änderung festgestellt.

Ferner wurde eine Magermilch mit 0,05 % Fettgehalt untersucht. Zur Feststellung des spezifischen Gewichtes wurde bei diesem Versuch das geeichte Laktodensimeter benutzt. Es betrug das spezifische Gewicht der normalen Magermilch 35,5. Das Milchquantum wurde in fünf Teile geteilt und jede Flasche 5 Minuten lang in einem Wasserbade einer Wärmeeinwirkung ausgesetzt. Die erste

Milchprobe wurde auf 25° erwärmt und danach mit 20 % destilliertem Wasser bei Zimmertemperatur versetzt. Sie hatte ein spezifisches Gewicht von 28,5.

Bei den übrigen vier Flaschen wurde die Temperatur jedesmal um 10° C gesteigert; im übrigen wurden sie genau so behandelt wie die erste Flasche. Trotzdem das Kasein in diesen Versuchen verschiedenen Temperaturen ausgesetzt wurde, hat sich bei der Bestimmung der spezifischen Gewichte kein Unterschied ergeben, es zeigte bei jeder der fünf Proben 28,5. Daraus ist zu folgern, daß Kasein keinen mit diesen Methoden meßbaren Einfluß auf die Kontraktion ausübt, vielmehr kann die Ursache nur im Fettgehalt begründet sein, wie schon im vorigen Versuche bewiesen war.

Versuch 21: Man konnte noch auf die Vermutung kommen, daß der in der Zentrifuge zurückgebliebene Schlamm, der hauptsächlich aus Kasein besteht, die bei Wasserzusatz beobachtete Kontraktion beeinflussen würde, wenn er der Magermilch nicht entzogen worden wäre. Abschließend wurde daher durch folgende Versuche der eventuelle Einfluß des Zentrifugenschlammes auf die Kontraktion der Milch untersucht.

Fünf Liter Vollmilch wurden bei Zimmertemperatur zentrifugiert, damit sich der Schlamm möglichst locker an den entsprechenden Teilen der Zentrifuge absetzen konnte. Von der zentrifugierten Magermilch ohne Schlamm wurde eine Probe entnommen. Die übrige Magermilch wurde mit dem gesamten Rahm vermengt. Das Produkt war eine Vollmilch ohne Schlamm. Nachdem auch hiervon für die Untersuchung ein kleines Quantum zurückgestellt war, wurde die Milch nochmals zentrifugiert; es ergab sich wieder Magermilch ohne Schlamm. Der gesamte Schlamm wurde sorgsam gesammelt und drei Liter Magermilch zugesetzt und darin gut verteilt. Da auch schon von der normalen Vollmilch vor dem Zentrifugieren eine Probe für die Untersuchung bereitgestellt war, so standen folgende Milcharten zur Verfügung:

1. Magermilch ohne Schlamm (nach Gerber) $f = 0{,}04\,\%$
2. „ mit „ „ „ $f = 0{,}09\,\%$
3. Vollmilch ohne „ „ „ $f = 3{,}15\,\%$
4. „ mit „ „ „ $f = 3{,}25\,\%$

Die Untersuchungsergebnisse zeigt folgende Tabelle:

Tabelle X.

Untersuchte Milch:	Magermilch ohne Schlamm	Magermilch mit Schlamm	Vollmilch ohne Schlamm	Vollmilch mit Schlamm
30 Stunden gestanden; davon 10 Stunden bei 4°	34,2	34,3	31,3	31,5
Auf 37,5° erwärmt . .	34,2	34,3	30,7	30,8
Kontraktion	0,0	0,0	0,0006	0,0007

Es geht daraus mit Sicherheit hervor, daß auch bei der Magermilch, bei der der Zentrifugenschlamm — und zwar in beinahe doppelter Menge — wieder zugesetzt wird, keine Kontraktion stattfindet. Weiter zeigt sich deutlich, daß, wie schon in Versuch 18 bemerkt, der Zentrifugenschlamm auch bei Vollmilch die Kontraktion nicht beeinflußt. Da er in der Hauptsache aus Kasein besteht, und zwar aus dem gröbsten Teile desselben, so ist damit zugleich erwiesen, was in dem voraufgegangenen Versuche festgestellt worden war.

In bezug auf die Gesamtmenge des Käsestoffes der Milch ist die Menge des durch das Zentrifugieren verloren gegangenen Kaseins nicht übermäßig, sie beträgt im Mittel etwa 0,48 %, höchstens 0,60 %.[1]) Sie bewirkt jedoch immerhin, daß die bei der Bestimmung der Trockensubstanz aus dem spezifischen Gewicht und dem Fettgehalt aufgestellte Formel von Fleischmann auf Zentrifugenmagermilch nicht anwendbar ist.

Nach allen diesen Ergebnissen kann mit großer Sicherheit behauptet werden, daß die beobachtete Kontraktion der Milch durch den Fettgehalt hervorgerufen wird! Aus diesem Grunde konnte bei der Magermilch, die beinahe kein Fett enthielt und deshalb auch keine Kontraktion zeigte, die hinzugefügte Wassermenge aus dem spezifischen Gewicht genau berechnet werden, während bei der Vollmilch, bei der die stärkere

1) Fleischmann: Lehrbuch der Milchwirtschaft, 6. Aufl., S. 281/282.

oder geringere Kontraktion proportional dem höheren oder geringeren Fettgehalt ist, die Berechnung des Wasserzusatzes regelmäßig Abweichungen zeigte, die um so größer waren, je höher der Fettgehalt der Milch war.

Nebenbei wurde in einem Versuch durch Titration der Milch mit n/10-Natronlauge nachgewiesen, daß die bekannte Depression der Acidität einer Milch durch Verwässerung nach dem Neutralisieren bei einer Zentrifugenmagermilch mit Zentrifugenschlamm stärker hervortritt als bei derselben Magermilch ohne Schlamm.

Es wird diese Depression der Acidität beim Verwässern bekanntlich durch eine stärkere Hydrolisierung der Kalksalze erklärt.[1])

Da nun der Zentrifugenschlamm außer Kasein viel Kalkphosphate[2]) enthält, so spricht dieser Versuch für die übliche Erklärungsweise jener Depression.

Nachdem aber die plötzliche Erstarrung des Fettes infolge der Verwässerung die beobachtete Kontraktion zur Genüge erklärt hat, ist jene Umsetzung in den Milchsalzen nicht weiter verfolgt worden, da sie nach allen Versuchen auf den Grad der festgestellten Kontraktion ohne meßbaren Einfluß ist. —

V. Berechnung des Wasserzusatzes mit dem korrigierten spezifischen Gewicht der verwässerten Milch.

Im Laufe der Untersuchungen über die Kontraktion hat sich gezeigt, daß das Fett während einer gewissen Zeit erstarrt und dadurch bewirkt, daß das spezifische Gewicht um einen bestimmten Wert steigt. Durch Zuführung von Wärme läßt sich dieser Vorgang rückgängig machen. Auch bei Milch, die mit Wasser versetzt ist, kann durch Erwärmen auf 37,5° C das Fett wieder in flüssigen Zustand übergeführt werden.

Es wäre noch zu zeigen, daß dieselbe Änderung im spezifischen Gewicht bei Wasserzusatz, und zwar plötzlich eintritt, wie sie sich allmählich bei unverwässerter Milch, die mehrere Stunden lang niederen Temperaturen (+ 8 bis + 13° C) ausgesetzt worden, vollzieht. Zu diesem Zwecke wurde das spezifische Gewicht von verwässerten Milchen um das Maß der vorhin festgestellten Kon-

1) W. Grimmer: Chemie und Physiologie der Milch, Berlin 1910, S. 80/81.
2) Fleischmann: Lehrbuch der Milchwirtschaft, 6. Aufl., S. 282.

traktion korrigiert, und zwar jeweils proportional dem Fettgehalt. Hierbei wurde folgendes Resultat erhalten:

Tabelle XI.

Untersuchte Milch	Fett %	s	Kontraktion	s korrig.	Wasser berechnet vor der Korrektur	Wasser nach der Korrektur	Tatsächl. Wasser
Vollmilch	4,133	31,0			10,3	11,1	11,1
dto. verwässert . .	3,719	28,1	—0,0002	27,9			
Vollmilch	3,795	29,9			9,1	9,7	9,7
dto. verwässert . .	3,459	27,4	—0,00015	26,25			
Vollmilch	1,743	33,3			10,2	10,5	10,5
dto verwässert . .	1,578	30,2	—0,00006	30,14			
Schwach entrahmte Milch	1,205	33,05			9,4	9.6	9.6
dto. verwässert . .	1,099	30,20	- 0,00005	30,15			
Schwach entrahmte Milch	1,205	33.05			14,5	14,6	14,5
dto. verwässert . .	1,052	28,85	0,00003	28,82			

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß es auch bei Vollmilch möglich ist, aus dem spezifischen Gewicht den Wasserzusatz exakt zu berechnen, wenn das durch den Wasserzusatz — relativ — erhöhte spezifische Gewicht der verwässerten Milch um das Maß der Kontraktion, die sich beim langsamen Erstarren des Fettes ergibt, verkleinert wird. Gleichzeitig ist damit gezeigt, daß der Wasserzusatz das Fett plötzlich erstarren läßt. Es ist demnach erforderlich, bei Berechnung des Wasserzusatzes zur Milch dafür zu sorgen, daß das Fett sich in der ursprünglichen und der verwässerten Milch im gleichen Aggregatzustand befindet. Versetzt man demnach frisch ermolkene Milch, in der sich das Fett noch in flüssigem Zustande befindet, mit Wasser, so muß man in der verwässerten Milch das durch Wasserzusatz erstarrte Fett durch Erwärmen auf 37,5° C wieder in den ursprünglichen Zustand versetzen und dann erst deren spezifisches Gewicht bei + 15° C bestimmen, wenn man dieses zur Berechnung des genauen Wasserzusatzes verwenden will.

Die physikalische Aufklärung darüber, warum das Fett durch einen Wasserzusatz bei Zimmertemperatur sofort zum Erstarren gebracht wird, während es sonst viele Stunden dauert, bis der anfangs stes flüssige Inhalt der Fettkügelchen seinen Aggregatzustand geändert hat, lag nicht im Rahmen dieser Arbeit, und es wäre interessant, wenn hierüber weitere Forschungen angestellt würden.

Es ist oben gezeigt worden, daß bei Berechnung des Wasserzusatzes zur Milch aus dem spezifischen Gewicht sich in der ursprünglichen und verwässerten Milch das Fett im gleichen Aggregatzustand befinden muß. Bei Milch, die schon einige Zeit gestanden hat, und von der man nicht weiß, ein wie großer Anteil von Fett erstarrt ist, muß man demnach zunächst alles Fett durch Erwärmen in den flüssigen Zustand überführen und dann erst deren spezifisches Gewicht bestimmen.

Das Erstarren des Fettes bei Wasserzusatz steht in nahem Zusammenhang mit der Gültigkeit der Fleischmannschen Formel betr. Berechnung der Trockensubstanz. Fleischmann setzte das spezifische Gewicht des Fettes als Konstante gleich 0,931. Wie hier gezeigt wurde, ist das Ansteigen des spezifischen Gewichtes der Milch beim Verwässern ausschließlich auf das Erstarren des Fettes zurückzuführen. Da dieses beim Übergang von dem festen in den flüssigen Zustand sein spezifisches Gewicht ändert, so ist die von Fleischmann angenommene Konstanz des Fettes nicht vorhanden und man erhält deshalb Werte, die mit den tatsächlichen nicht übereinstimmen (s. S. 34 d. Arb.). Außer der Änderung des spezifischen Gewichtes beim Wasserzusatz ist eine Änderung auch von anderen physikalischen Größen, wie z. B. der spezifischen Wärme, die durch längeres Stehen der Milch bewirkt werden können, anzunehmen. Fleischmann[1]) fand, daß die spezifische Wärme des Rahmes zunahm, je nachdem der Rahm älter war. Diese Tatsache kann nur so erklärt werden, daß ein Teil der dem Rahm zugeführten Wärme verbraucht wird für die Zustandsänderung des Fettes. Nach den hier gemachten Beobachtungen beim Verwässern von Milch, die sich nur auf das Fett erstrecken, müßte eine entsprechende Änderung der spezifischen Wärme der verwässerten Milch festgestellt werden.

1) Journ. f. Landwirtschaft 1902, Bd. 50, S. 33.

D. Zusammenfassung der Resultate.

In der Praxis werden zur Nachweisung von Milchverwässerungen Methoden angewandt, die zwar leicht und schnell durchgeführt werden können, deren Ergebnisse aber nur ein gewisses Maß von Genauigkeit verbürgen; das liegt einmal daran, daß die praktische Methode auf eine genaueste Feststellung der Größen verzichtet, zum anderen hat es seine Ursache darin, daß dabei von einer Stallprobe oder von einem Mittelwert der Produktionsgegend, also von einer nicht ganz einwandfreien Berechnungsbasis, ausgegangen wird.

Selbst wenn man die wissenschaftlich-exakte Methode zur Untersuchung der Milch heranzieht und dabei als Basis für die Berechnung die ursprüngliche Milch annimmt, so zeigt sich wohl eine erhebliche Verminderung der bei der Anwendung der praktischen Methode auftretenden Mängel; jedoch stellen sich auch hierbei regelmäßig kleine Differenzen zwischen der errechneten und der tatsächlich zugegebenen Wassermenge ein. Das Ziel der Arbeit ging darum dahin, zu untersuchen, worin diese Unstimmigkeiten ihre Ursache haben könnten.

Ergebnisse.

1. Die Berechnung des Wasserzusatzes aus der fettfreien Trockensubstanz nach der Formel von Herz $x = \frac{100}{r_1}(r - r_1)$ galt bisher als die genaueste Bestimmung, weil sie im Verhältnis zum Fett und zum spezifischen Gewicht den geringsten Schwankungen unterworfen ist. Es ist aber erforderlich, daß die Bestimmung der Menge an Trockensubstanz analytisch bis zur dritten Dezimale genau durchgeführt wird. Infolge des eigentümlichen Verhaltens des Milchzuckers beim Eintrocknen ist das aber nicht möglich. Es ergeben

sich aus diesem Grunde trotz aller Sorgfalt Unterschiede bis zu ± 0,15 %. Für eine genaue Bestimmung des Wassers läßt sich diese Methode mithin nicht verwenden. Berechnet man die Trockensubstanz nach der Formel von Fleischmann und verwendet die errechneten Werte zur Bestimmung des Wasserzusatzes, so zeigt sich, daß auch diese Methode nicht geeignet ist, weil die für sie gültigen Voraussetzungen bei der verwässerten Milch und bei der Zentrifugenmagermilch nicht zutreffen. Der von Fleischmann als konstant angenommene Mittelwert für das spezifische Gewicht des Fettes erwies sich als veränderlich, namentlich bei verwässerter Milch. Da somit eine der Grundlagen der Formel bei verwässerter Milch nicht zutrifft, scheidet die Anwendung der Methode für Berechnung der Trockensubstanz bei dieser Milchart aus, und somit hat auch die Berechnung des Wasserzusatzes aus der nach der Formel von Fleischmann ermittelten Trockensubstanz keinen vollen Wert.

In gleicher Weise läßt sich diese Formel auch nicht bei Zentrifugenmagermilch verwenden, denn das im Zentrifugenschlamm zurückgebliebene Kasein macht eine genaue Berechnung der Trockensubstanz aus s und f unmöglich.

2. Die der Milch zugesetzte Wassermenge läßt sich aber genau berechnen nach der vom Verfasser aufgestellten Formel aus dem Fettgehalt

$$x = \frac{f - f_1}{f_1} \cdot 100.$$

Voraussetzung dabei ist, daß man den Wert für f auf analytischem Wege bis zur dritten Dezimalstelle genau bestimmt.

Für fettarme Milch hat diese Formel keine Gültigkeit, denn bei der Bestimmung des geringeren Fettgehaltes können sich leicht Zufallfehler einschleichen, die bei der Berechnung des Wasserzusatzes sehr ins Gewicht fallen können.

3. Handelt es sich um eine Zentrifugenmagermilch, die fast fettfrei ist, so ist es ratsam, von der Formel

$$x = \frac{s - s_1}{s_1 - 1} \cdot 100$$

auszugehen. Hier zeigt die Berechnung des Wasserzusatzes aus dem spezifischen Gewicht die genauen Werte an.

Für Vollmilch ist die genaue Berechnung des Wasserzusatzes aus dem spezifischen Gewicht nur möglich, wenn man das durch den Wasserzusatz erhöhte spezifische Gewicht der verwässerten Milch um das Maß der Kontraktion, die sich beim langsamen Erstarren des Fettes ergibt, verkleinert.

4. Weiter wurde festgestellt, daß beim Wasserzusatz zur Milch dieselbe Beeinflussung der physikalischen Größen plötzlich eintritt, wie sie beim Stehen der Milch und allmählichen Erstarren des Fettes sich zeigen.

5. Kasein und Zentrifugenschlamm üben keinen Einfluß auf die hier in Betracht kommen Untersuchungen und Berechnungen aus.

Vorliegende Arbeit wurde im Molkerei-Laboratorium des Landwirtschaftlichen Instituts der Universität Halle-Wittenberg ausgeführt, und zwar in der Zeit vom Winter-Semester 1923/24 bis zum Sommer-Semester 1925.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und die warmherzige Unterstützung, die mir mein hochverehrter Lehrer, Herr Prof. Dr. Gutzeit, der Leiter des Molkerei-Laboratoriums der hiesigen Universität, hat zuteil werden lassen, möchte ich nicht unterlassen, ihm auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Gleichzeitig fühle ich mich dem Assistenten des Molkerei-Laboratoriums, dem Chemiker Herrn Dr. A. Schneck, für sein stets hilfsbereites Entgegenkommen zu wärmstem Dank verpflichtet.

Lebenslauf.

Ich, Ahmed Rustom, wurde am 12. November 1901 als Sohn des Großgrundbesitzers Hadji Nadjib Aga Rustom zu Aleppo in Syrien geboren. Ich bin Moslem und syrischer Staatsangehöriger.

Meinen Schulunterricht erhielt ich auf dem Ibtidaie Mektebi (Knabenvorschule) und dem K. K. ottomanischen Lyzeum zu Aleppo, woselbst ich 1921 das Reifezeugnis erhielt.

Winter-Semester 1921/22 übersiedelte ich zum Zwecke des Studiums der Landwirtschaft auf die Hochschule für Bodenkultur in Wien und verblieb dortselbst zwei Semester. Alsdann ging ich zum weiteren Studium auf die Universität Halle, wo ich im Winter-Semester 1924/25 das Diplomexamen für Landwirte ablegte. Mit Abschluß des Sommer-Semesters 1925 habe ich meine Promotionsarbeit fertiggestellt.